

21. 7. 2004

PCT/JP 2004/010688

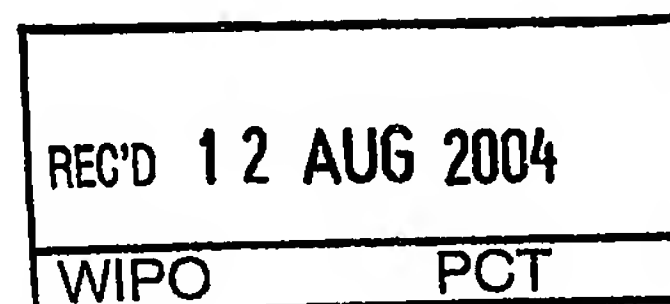
日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 7月24日
Date of Application:

出願番号 特願2003-279472
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2003-279472]



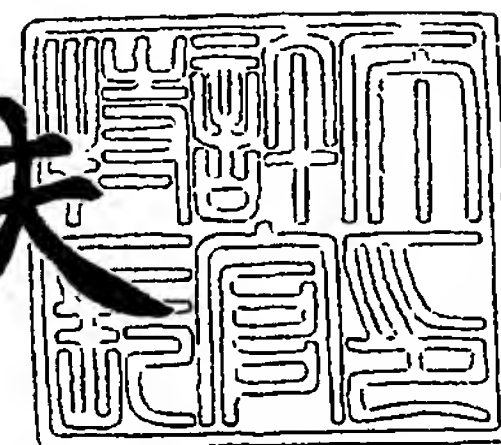
出願人 三菱瓦斯化学株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 5月11日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2004-3039010

【書類名】 特許願
【整理番号】 P2003-255
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C09D 4/00
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社 東京
 研究所内
 【氏名】 岡田 浩之
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社 東京
 研究所内
 【氏名】 竹内 基晴
【特許出願人】
 【識別番号】 000004466
 【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100117891
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 永井 隆
 【電話番号】 03-3283-5124
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 025737
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0102335

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

(A) チイラン環を有する化合物 1 0 0 重量部、及び (B) チイラン環を有する化合物の重合を促進させる触媒 0 . 0 0 0 1 ~ 1 0 重量部からなるコーティング剤組成物。

【請求項 2】

更に、(C) シランカップリング剤 1 ~ 5 0 重量部を含有する請求項 1 記載のコーティング剤組成物。

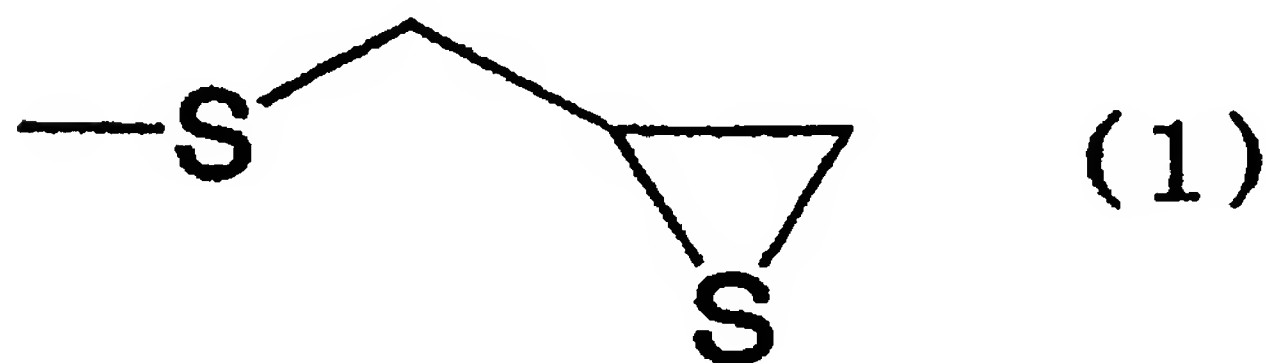
【請求項 3】

更に、(D) 無機フィラーを含有する請求項 1 または 2 記載のコーティング剤組成物。

【請求項 4】

(A) 化合物が、下記構造式 (1) 式で表される構造を 1 個以上有する化合物である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載のコーティング剤組成物。

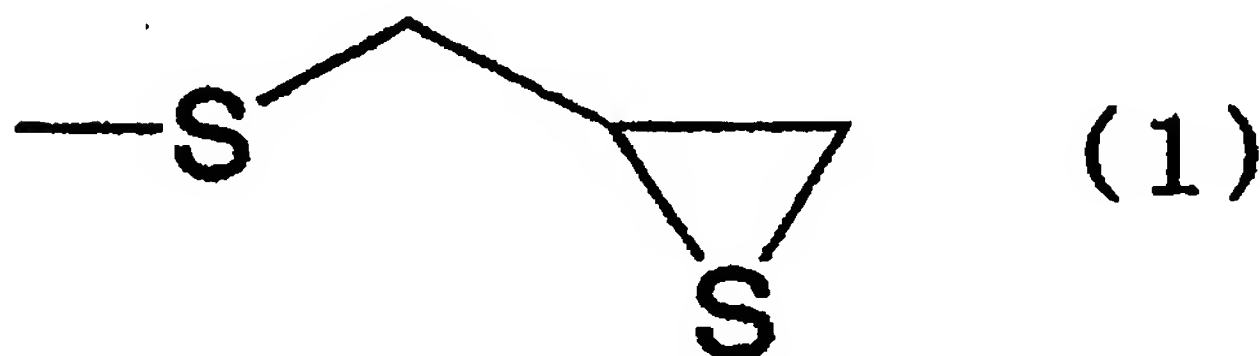
【化 1】



【請求項 5】

(A) 化合物が、下記構造式 (1) 式で表される構造を 2 個以上有する化合物である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載のコーティング剤組成物。

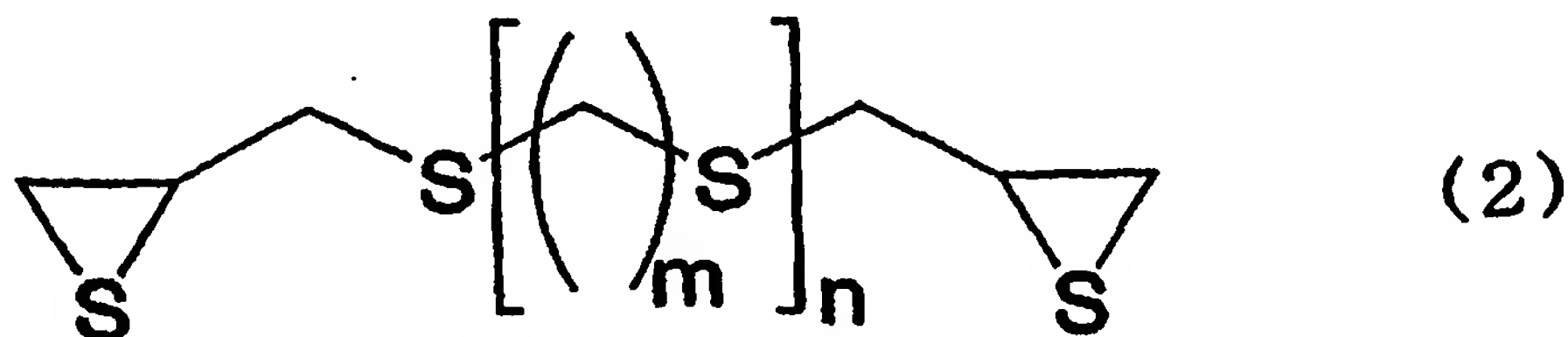
【化 2】



【請求項 6】

(A) 化合物が、下記構造式 (2) 式で表される化合物である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載のコーティング剤組成物。

【化 3】



(m は 0 ~ 4 の整数、n は 0 ~ 2 の整数を表す)

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 何れか 1 項に記載のコーティング剤組成物を重合硬化して得られるコーティング膜。

【請求項 8】

請求項 7 記載のコーティング膜が表面に形成された光学製品。

【書類名】明細書

【発明の名称】コーティング剤組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、フィルム、レンズ、プリズム、導光板などの被膜形成に用いるコーティング剤組成物に関するものであり、重合硬化し得られるコーティング膜は、高屈折率で、着色が少なく、透明性、均一性、密着性、表面硬度に優れ、各種ディスプレイなどに使用する光学製品のコーティングに有用である。

【背景技術】

【0002】

プラスチック製品は、加工性、機械強度、軽量性の面からガラス製品からの置き換わりが顕著であるが、その反面、表面硬度が低く傷つき安いため、ハードコートを施したり、ハードコートフィルムを張り合わせて使用する場合が多い。また、ガラス製品についても、飛散防止用にプラスチックフィルムを張り合わせて使用する場合が増えてきているが、本フィルムも硬度が低いことが多く、その表面にハードコートを施すのがほとんどである。

【0003】

従来のハードコートは、プラスチック基材上に硬度の高いコーティング剤として、熱硬化樹脂あるいは光硬化性樹脂などの活性エネルギー線硬化型樹脂を直接、もしくは、均一性（塗工性）および密着性を向上させるためにあるいは数 μm 程度のプライマー層を介して、数～十数 μm 程度の薄膜を形成して製造している（特許文献1参照。）。

【0004】

また、これらのハードコートは、コーティング膜形成性の重合性官能基を有する有機成分中に、屈折率および表面硬度を向上させるために、主に金属酸化物などからなる無機フィラーを添加する例が数多く開示されている（特許文献2参照。）。しかしながら、十分に高い屈折率を得るために多量の酸化物を使用すると塗膜が黄変（特許文献3参照。）し、逆に塗膜の黄変を抑制する使用量では高い屈折率が得られないという二律背反の問題を有していた。

【0005】

一方、本願発明に関するチラン環を有する化合物の膜状硬化物に関しては、速硬化性を特徴とする電子材料用接着剤の例が開示されている（特許文献4～6参照。）が、いずれも剥離強度を向上させるためにエポキシやアミンなどの硬化剤の添加を必要としており、また、屈折率、着色、透明性、均一性および表面硬度の向上を検討したものではないため、これらの性能に関しては全く記載がない。

【0006】

さらには、本願発明のチラン環を有する化合物とシランカップリング剤に関する組成物に関しては、眼鏡用のレンズ組成物（特許文献7参照。）、歯科用の不透明なコーティング（特許文献8参照。）が提案されている。しかしながら、前者の文献の発明では、シランカップリング剤はレンズとガラスモールドとの密着性を制御する目的で添加されてものと思われるが、本剤の添加の効果に関する記載はなく、最終的には塊状の硬化レンズとガラスモールドを剥離して該発明の目的を達成しており、密着性を追求し膜状で基板と密着した光学製品を目的とした本願発明とは全く技術を異にするものである。また、後者の文献の発明では、チラン環を有する化合物は重合単量体の例示の一例にすぎず実施例はなく、具体的な重合単量体は（メタ）アクリル化合物であり、さらにはコーティング性能を満足するにはフルオロカーボン基含有重合単量体など他に多数成分を必要としている。加えてこのコーティング膜は、歯科用であるため高度な遮蔽性を追求しており、この発明も透明性を追求している本願発明とは全く技術を異にするものである。

【特許文献1】特開平7-151914号公報

【特許文献2】特開平2-41362号公報

【特許文献3】特開昭63-223701号公報

【特許文献4】特開平11-209689号公報

【特許文献5】国際公開第00/46317号パンフレット

【特許文献6】特開2002-173533号公報

【特許文献7】特開平10-298287号公報

【特許文献8】特開2003-89759号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の課題は、重合硬化し得られるコーティング膜が、高屈折率で、着色が少なく、透明性、均一性、密着性、表面硬度に優れるコーティング剤組成物を開発することにある。

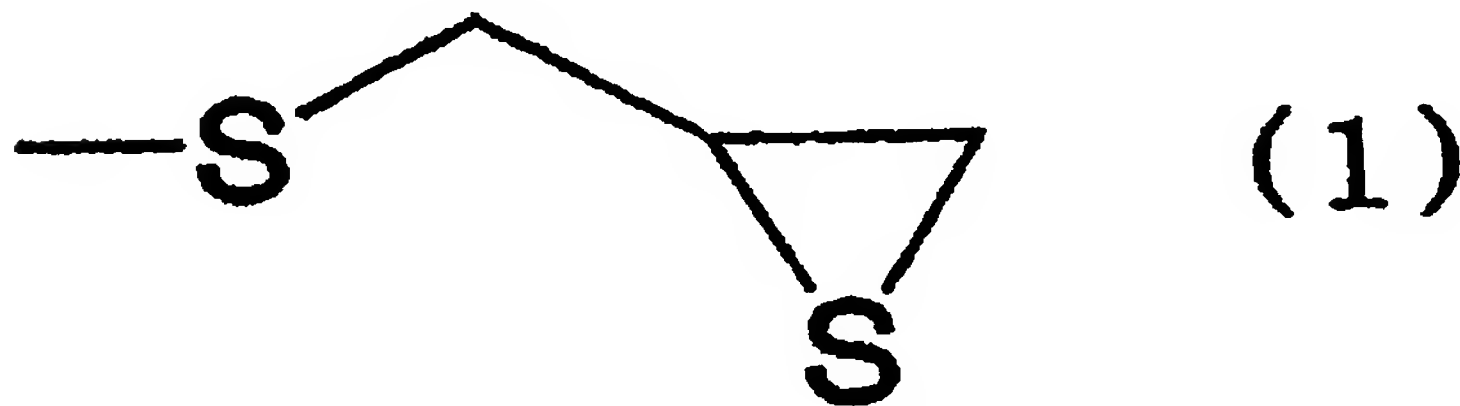
【課題を解決するための手段】

【0008】

本願発明者はこの発明の課題を解決すべく鋭意研究を行った結果、(A)チイラン環を有する化合物100重量部、(B)チイラン環を有する化合物の重合を促進させる触媒0.0001~10重量部からなるコーティング剤組成物により、高屈折率で、着色が少なく、透明性、均一性、密着性、表面硬度に優れるコーティング膜が得られることを見出し、本発明に至った。さらには、チイラン環を有する化合物が、下記構造式(1)式で表される構造を1個以上有する化合物である場合に、得られるコーティング膜がより高屈折率であることから、好適なコーティング剤組成物となることを見いだした。

【0009】

【化4】



【発明の効果】

【0010】

チイラン環を有する化合物100重量部、チイラン環を有する化合物の重合を促進させる触媒0.0001~10重量部を主成分とするコーティング剤組成物により、高屈折率で、着色が少なく、透明性、均一性、密着性、表面硬度に優れるコーティング膜が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

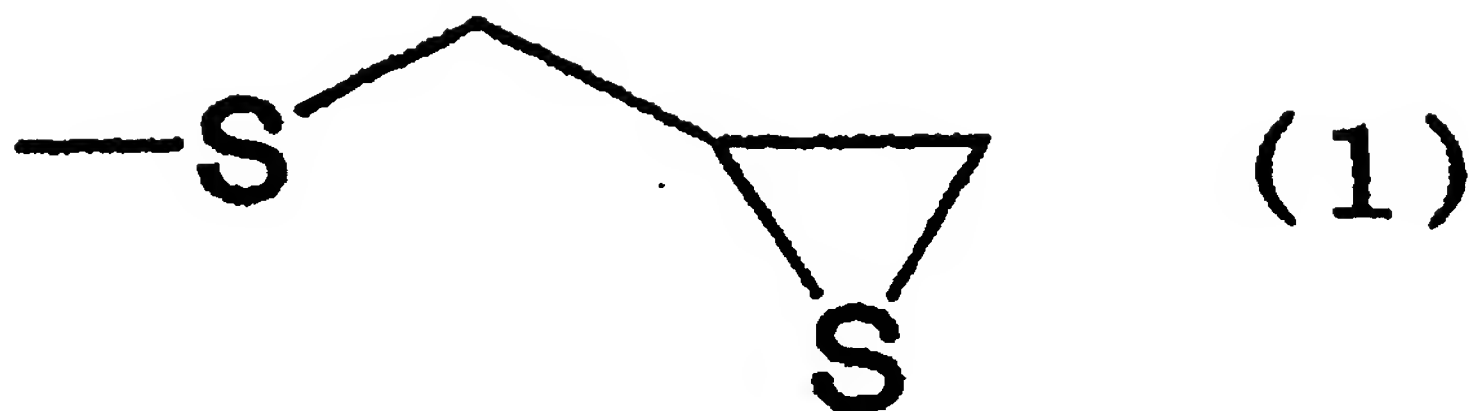
【0011】

本発明のコーティング剤組成物を重合硬化して得られるコーティング膜は、ガラス、プラスチック表面などへの高屈折率で、着色が少なく、透明性、均一性、密着性、表面硬度に優れる被覆であり、薄すぎる場合は基材の保護や目的の性能の発現が十分でなくなり、厚すぎる場合は得られる光学製品の大きく重くなるため、膜厚は実用的には0.1 μ m~1000 μ m程度であり、好ましくは1 μ m~100 μ m程度である。

本発明で使用するチイラン環を有する化合物は、開環重合することによりコーティング膜を生成する。チイラン環を有する化合物は、1分子内に1個以上のチイラン環を有する有機化合物であるが、得られる光学素子の高屈折率を追求した場合、下記構造式(1)式で表される構造を1個以上有する化合物が好ましい。

【0012】

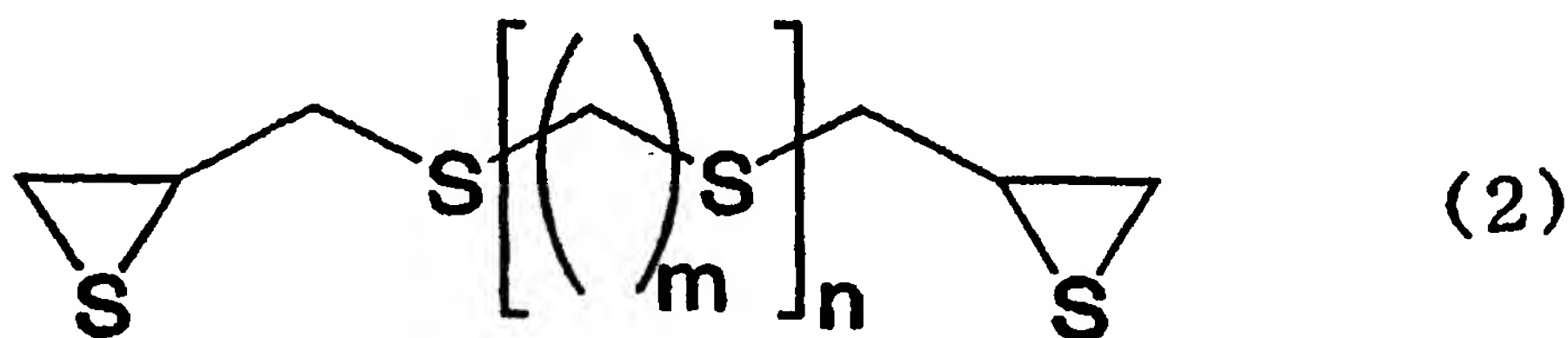
【化5】



さらには、密着性および表面硬度を考慮すると、2個以上のチラン環を有する化合物がより好ましい。また、ハンドリングが容易な手頃な粘度の液状となりやすい構造は、鎖状構造の2個のチラン環を有する化合物がさらに好ましい。以上を勘案すると、下記構造式(2)式で表される化合物が最も好ましい結果を与えた。

【0013】

【化6】



(mは0～4の整数、nは0～2の整数を表す)

本発明で使用するチラン環を有する化合物の具体例としては、エチレンスルフィド、プロピレンスルフィド、シクロヘキセンスルフィド、スチレンスルフィド、チオグリシドール、1, 1-ビス(エピチオエチル)メタン、テトラキス(β-エピチオプロピル)メタン、1, 1, 1-トリス(β-エピチオプロピル)プロパン、(1, 3または1, 4)-ビス(エピチオエチル)シクロヘキサン、2, 5-ビス(エピチオエチル)-1, 4-ジチアン、4-エピチオエチル-1, 2-シクロヘキセンスルフィド、4-エポキシ-1, 2-シクロヘキセンスルフィド、メチルチオグリシジルエーテル、ビス(β-エピチオプロピル)エーテル、1, 2-ビス(β-エピチオプロピルオキシ)エタン、テトラキス(β-エピチオプロピルオキシメチル)メタン、1, 1, 1-トリス(β-エピチオプロピルオキシメチル)プロパン、ビス[4-(β-エピチオプロピルオキシ)シクロヘキシル]メタン、2, 2-ビス[4-(β-エピチオプロピルオキシ)シクロヘキシル]プロパン、ビス[4-(β-エピチオプロピルオキシ)シクロヘキシル]スルフィド、2, 5-ビス(β-エピチオプロピルオキシメチル)-1, 4-ジチアン、(1, 3または1, 4)-ビス(β-エピチオプロピルオキシメチル)ベンゼン、ビス[4-(β-エピチオプロピルオキシ)フェニル]メタン、2, 2-ビス[4-(β-エピチオプロピルオキシ)フェニル]プロパン、ビス[4-(β-エピチオプロピルオキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(β-エピチオプロピルオキシ)フェニル]スルホン、4, 4'-ビス(β-エピチオプロピルオキシ)ビフェニル、ビス(β-エピチオプロピル)スルフィド、ビス(β-エピチオプロピル)ジスルフィド、ビス(β-エピチオプロピル)トリスルフィド、ビス(β-エピチオプロピルチオ)メタン、1, 2-ビス(β-エピチオプロピルチオ)エタン、1, 3-ビス(β-エピチオプロピルチオ)プロパン、1, 2-ビス(β-エピチオプロピルチオ)プロパン、1, 4-ビス(β-エピチオプロピルチオ)ブタン、1, 5-ビス(β-エピチオプロピルチオ)ペンタン、1, 6-ビス(β-エピチオプロピルチオ)ヘキサン、ビス(β-エピチオプロピルチオエチル)スルフィド、テトラキス(β-エピチオプロピルチオメチル)メタン、1, 1, 1-トリス(β-エピチオプロピルチオメチル)プロパン、1, 5-ビス(β-エピチオプロピルチオ)-2-(β-エピチオプロピルチオメチル)-3-チアペンタン、1, 5-ビス(β-エピチオプロピルチオ)-

2, 4-ビス (β -エピチオプロピルチオメチル) - 3-チアペンタン、1, 8-ビス (β -エピチオプロピルチオ) - 4- (β -エピチオプロピルチオメチル) - 3, 6-ジチアオクタン、1, 8-ビス (β -エピチオプロピルチオ) - 4, 5-ビス (β -エピチオプロピルチオメチル) - 3, 6-ジチアオクタン、1, 8-ビス (β -エピチオプロピルチオ) - 4, 4-ビス (β -エピチオプロピルチオメチル) - 3, 6-ジチアオクタン、1, 8-ビス (β -エピチオプロピルチオ) - 2, 4, 5-トリス (β -エピチオプロピルチオメチル) - 3, 6-ジチアオクタン、1, 8-ビス (β -エピチオプロピルチオ) - 2, 5-ビス (β -エピチオプロピルチオメチル) - 3, 6-ジチアオクタン、1, 9-ビス (β -エピチオプロピルチオ) - 5- (β -エピチオプロピルチオメチル) - 5- [(2- β -エピチオプロピルチオエチル) チオメチル] - 3, 7-ジチアノナン、1, 10-ビス (β -エピチオプロピルチオ) - 5, 6-ビス [(2- β -エピチオプロピルチオエチル) チオ] - 3, 6, 9-トリチアデカン、1, 11-ビス (β -エピチオプロピルチオ) - 4, 8-ビス (β -エピチオプロピルチオメチル) - 3, 6, 9-トリチアウンデカン、1, 11-ビス (β -エピチオプロピルチオ) - 5, 7-ビス (β -エピチオプロピルチオメチル) - 3, 6, 9-トリチアウンデカン、1, 11-ビス (β -エピチオプロピルチオ) - 5, 7- [(2- β -エピチオプロピルチオエチル) チオメチル] - 3, 6, 9-トリチアウンデカン、1, 11-ビス (β -エピチオプロピルチオ) - 4, 7-ビス (β -エピチオプロピルチオメチル) - 3, 6, 9-トリチアウンデカン、2, 5-ビス (エピチオプロピルチオメチル) - 1, 4-ジチアン、2, 4, 6-トリス (エピチオプロピルチオメチル) - 1, 3, 5-ジチアン、(1, 3または1, 4)-ビス (β -エピチオプロピルチオ) ベンゼン、(1, 3または1, 4)-ビス (β -エピチオプロピルチオメチル) ベンゼン、ビス [4- (β -エピチオプロピルチオ) フェニル] メタン、2, 2-ビス [4- (β -エピチオプロピルチオ) フェニル] プロパン、ビス [4- (β -エピチオプロピルチオ) フェニル] スルフィド、ビス [4- (β -エピチオプロピルチオ) フェニル] スルホン、4, 4'-ビス (β -エピチオプロピルチオ) ビフェニル、ビス (β -エピチオプロピル) セレニド、ビス (β -エピチオプロピル) ジセレニド、ビス (β -エピチオプロピル) テルレド、ビス (β -エピチオプロピル) ジテルレド、ビニルフェニルチオグリシジルエーテル、ビニルベンジルチオグリシジルエーテル、チオグリシジルメタクリレート、チオグリシジルアクリレート、アリルチオグリシジルエーテル等があげられ、さらには、以上列記化合物のチイラン環の水素原子の1個以上がメチル基で置換されたチイラン環を有する化合物があげられる。

【0014】

チイラン環を有する化合物の最も好ましい具体例としては、ビス (β -エピチオプロピル) スルフィド、ビス (β -エピチオプロピル) ジスルフィド、ビス (β -エピチオプロピル) トリスルフィド、ビス (β -エピチオプロピルチオ) メタン、1, 2-ビス (β -エピチオプロピルチオ) エタン、1, 3-ビス (β -エピチオプロピルチオ) プロパン、1, 4-ビス (β -エピチオプロピルチオ) ブタン、1, 5-ビス (β -エピチオプロピルチオ) ペンタン、1, 6-ビス (β -エピチオプロピルチオ) ヘキサン、ビス (β -エピチオプロピルチオエチル) スルフィド等があげられる。

【0015】

本発明で使用するチイラン環を有する化合物の重合を促進させる触媒は、主に光硬化型触媒と熱硬化型触媒に大別されるが、他の活性エネルギー線触媒を用いても構わない。

【0016】

光硬化型触媒としては、光酸重合開始剤、光塩基重合開始剤等があげられる。光酸重合開始剤としては、ビス (フェニルスルホニル) ジアゾメタンや α -ジアゾ- α -フェニルスルホニルアセトフェノンなどのジアゾメタン化合物、芳香族ジアゾニウム塩、トリフルオロスルホニウムヘキサフルオロホスフェートやトリフルオロスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートなどの芳香族スルホニウム塩、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェートや4-イソプロピル-4'-メチルジフェニルヨードニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボーレートなどの芳香族ヨードニウム塩、芳香族ホスホニウム塩

、芳香族オキシスルホキソニウム塩、ベンゾイントシレートや2-ニトロベンジルトシレートなどの芳香族スルホン酸エステル、2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジンや2-(2'-メトキシチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジンなどのトリアジン化合物、メタロセン系化合物などが挙げられる。光塩基重合開始剤としては、トリブチルナフトイルメチルアンモニウムブチルアイオダイドやN-フェナンシル-N-メチルピペリジニウムジメチルカルバミン酸塩などの第4級アンモニウム塩、アシルオキシムやカルバモイルオキシムなどのオキシム化合物、ピペリジンなどのアミンのカルバミン酸誘導体、ジフェニルメタン-4, 4'-ビス(ホルムアミド)などの芳香族ホルムアミド類などがあげられる。

【0017】

熱硬化型触媒としては、トリエチルアミン、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、N, N-ジメチルアニリン、ピリジン、N-メチルピペリジン、ピペラジントリエチレンジアミン、イミダゾール等のアミン類、これらアミン類とボランおよび三フッ化ホウ素とのコンプレックス、トリー-n-ブチルホスフィン、トリフェニルホスフィンの等のホスフィン類、テトラ-n-ブチルアンモニウムブロマイド、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド、セチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、1-n-ドデシルピリジニウムクロライド等の第4級アンモニウム塩、テトラ-n-ブチルホスホニウムブロマイド、テトラフェニルホスホニウムブロマイド等の第4級ホスホニウム塩、トリー-n-ブチルスルホニウムブロマイド、トリフェニルスルホニウムヨード等の第3級スルホニウム塩、ジフェニルヨードニウムクロライド、ジフェニルヨードニウムブロマイド、ジフェニルヨードニウムヨード等の第2級ヨードニウム塩、塩酸、硫酸、硝酸、燐酸、炭酸等の鉱酸類およびこれらの半エステル類、3フッ化硼素、3フッ化硼素のエーテラート等のルイス酸類、有機酸類およびこれらの半エステル類、ケイ酸、四フッ化ホウ酸、クミルパーオキシネオデカノエート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、tert-ブチルパーオキシネオデカノエート、ベンゾイルパーオキシド等の過酸化物、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-シクロプロピルプロピオニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系化合物、ホルムアルデヒドとパライリジンの反応物、アセトアルデヒドとアニリンの反応物、トリクロトニリデン-テトラミンの反応物等のアルデヒドとアミン系化合物の反応物、ジフェニルグアニジン、テトラメチルグアニジン等のグアニジン類、ジブチルチオ尿素、テトラメチルチオ尿素等のチオ尿素類、ジベンゾチアジルスルフィド、2-メルカプトベンゾチアゾールの亜鉛塩等のチアゾール類、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド、N, N-ジエチル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド等のスルフェンアミド類、テトラブチルチウラムモノスルフィド、ジペンタメチレンチウラムジスルフィド等のチウラム類、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ピペコリルチオカルバミン酸ピペコリウム等のジチオカルバミン酸塩類、イソプロピルキサントゲン酸亜鉛、ジブチルキサントゲン酸ジスルフィド等のキサントゲン酸塩類、モノーおよび/またはジブチルリン酸、モノーおよび/またはジオクチルリン酸等の酸性リン酸エステル類等があげられる。

【0018】

以上、チラン環を有する化合物の重合を促進させる触媒のごく一部を例示したが、重合促進効果を発現するものであれば、これら列記化合物に限定されるものではない。また、これら光硬化型触媒および/または熱硬化型触媒は単独でも2種類以上を混合して使用してもかまわない。触媒の添加量は、チラン環を有する化合物100重量部に対して、0.0001~10.0重量部であり、好ましくは0.0005~5.0重量部である。また、必要に応じて、重合を促進させる触媒に加えて、重合反応をコントロールする目的で重合調整剤を添加することも可能である。本発明のコーティング剤組成物の重合調整剤としては、ハロゲン化スズ系化合物、ハロゲン化ゲルマン系化合物ハロゲン化物に代表される長期周期律表における第13~16族のハロゲン化物などが効果的である。これら重

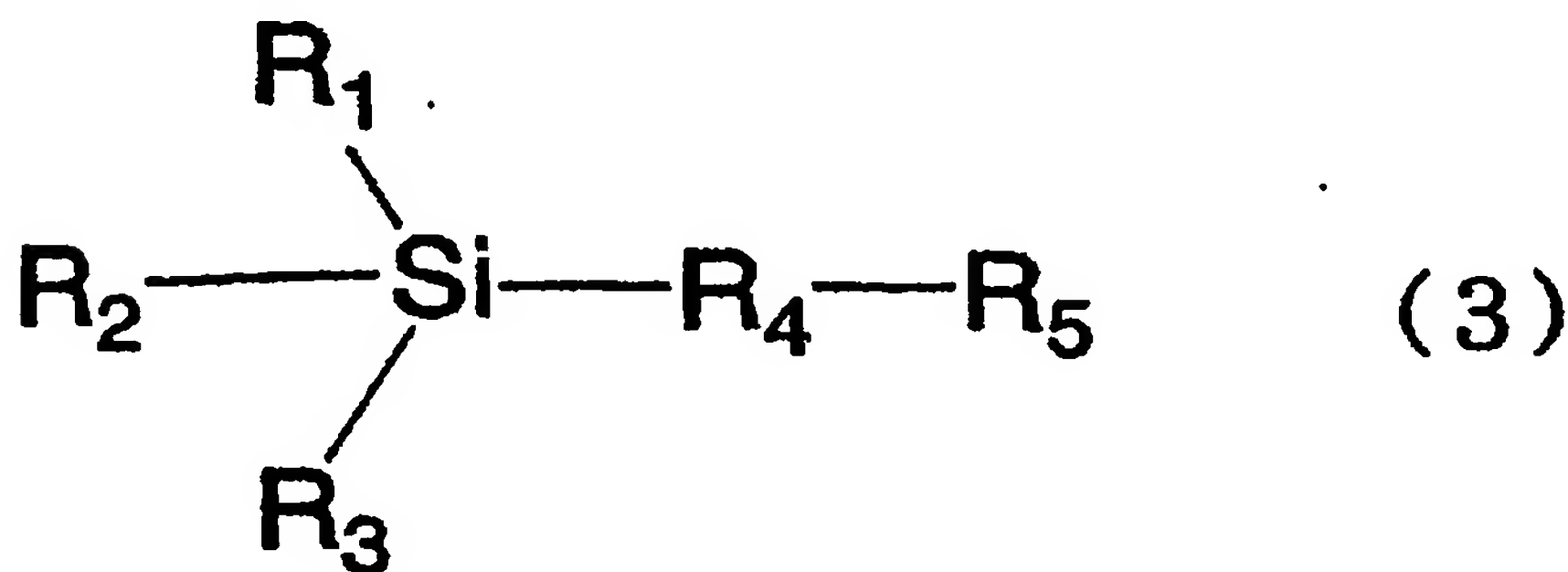
合調整剤は単独でも2種類以上を混合して使用してもかまわない。重合調整剤を使用する場合の添加量は、チラン環を有する化合物100重量部に対して、0.0001～10.0重量部である。

【0019】

本発明では、チラン環を有する化合物に加え、下記構造式(3)式で表されるシランカップリング剤を添加したコーティング剤組成物により、均一性、密着性に優れたコーティング膜となる。

【0020】

【化7】



(R_1 、 R_2 および R_3 は各々独立でハロゲン、炭素数1～4のアルコキシ基または炭素数1～4のアルキル基、 R_4 は単結合または炭素数1～4のアルキル側鎖含んでもよい炭素数1～4のアルキレン結合、 R_5 は炭素数1～4のアルキル側鎖含んでもよいビニル基、スチリル基、(メタ)アクロイル基、グリシドキシ基などの含エポキシ基、アミノ基、アミノエチルアミノ基およびフェニルアミノ基などの含アミノ基、メルカプト基、イソシアナト基、ハロゲン基、ウレイド基などの反応性基を表す)

シランカップリング剤の好ましい具体例としては、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、4-スチリルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-アミノエチル- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-アミノエチル- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-アミノエチル- γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -イソシアナトプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリエトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィドなどがあげられる。

以上、好ましいシランカップリング剤を例示したが、より好ましくは、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピル

トリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジエトキシシランなどのエポキシ基またはメルカプト基を有するシランカップリング剤であり、特に好ましくは、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジエトキシシランなどのメルカプト基を有するシランカップリング剤である。

【0021】

これらシランカップリング剤は単独でも2種類以上を混合して使用してもかまわない。シランカップリング剤を使用する場合の添加量は、チラン環を有する化合物100重量部に対して1～50重量部であり、より好ましくは2～40重量部であり、特に好ましくは3～30重量部であり、更に好ましくは7～30重量部である。

【0022】

本発明では、チラン環を有する化合物に加え、無機フィラーを添加したコーティング剤組成物により、屈折率と硬度に優れるコーティング膜となる場合が多い。

【0023】

無機フィラーの好ましい具体例としては、シリカ、アルミナ、酸化カルシウム、チタニア、酸化セリウム、ジルコニア、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化カドミウム、酸化アンチモンおよびこれらの複合物、これらに重合性官能基を導入したものなどがあげられる。これらフィラーは、透明性を確保する面から粒径は細かいほうが好ましく、具体的には数平均粒径が、50nm以下が好ましい。

【0024】

以上、無機フィラーを例示したが、これらは単独でも2種類以上を混合して使用してもかまわない。無機フィラーを使用する場合の添加量は、チラン環を有する化合物100重量部に対して、1～100重量部であり、好ましくは5～50重量部である。また、無機フィラーを使用する場合、分散性等を向上させる目的で、通常好適に使用される公知の溶媒類や分散剤等を使用しても構わない。

【0025】

本発明では、チラン環を有する化合物に加え、シランカップリング剤でないチオール基を有する化合物を添加したコーティング剤組成物により、着色の少なく、透明性に優れるコーティング膜となる場合が多い。チオール基を有する化合物は、1分子内に1個または2個以上のチオール基を有する有機化合物であるが、硬度を高める上で2個以上のチオール基を有する化合物が好ましい。

【0026】

チオール基を有する化合物の好ましい具体例としては、メタンジチオール、メタントリチオール、1, 2-ジメルカプトエタン、ビス(2-メルカプトエチル)スルフィド、ビス(2, 3-ジメルカプトプロピル)スルフィド、1, 2, 3-トリメルカプトプロパン、2-メルカプトメチル-1, 3-ジメルカプトプロパン、4-メルカプトメチル-1, 8-ジメルカプト-3, 6-ジチアオクタン、2, 4-ビス(メルカプトメチル)-1, 5-ジメルカプト-3-チアペンタン、4, 8-ビス(メルカプトメチル)-1, 11-ジメルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカン、4, 7-ビス(メルカプトメチル)-1, 11-ジメルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカン、5, 7-ビス(メルカプトメチル)-1, 11-ジメルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカン、1, 2, 7-トリメルカプト-4, 6-ジチアヘプタン、1, 2, 9-トリメルカプト-4, 6, 8-トリチアノナン、1, 2, 8, 9-テトラメルカプト-4, 6-ジチアノナン、1, 2, 10, 11-テトラメルカプト-4, 6, 8-トリチアウンデカン、1, 2, 12, 13-テトラメルカプト-4, 6, 8, 10-テトラチアトリデカン、テトラキス(メルカプトメチル)メタン、テトラキス(4-メルカプト-2-チアブチル)メタン、テトラキス(7-メルカプト-2, 5-ジチアヘプチル)メタン、トリメチロールプロパントリス(2-メルカプトアセテート)、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(2-メルカプトアセテート)、ペンタエリ

スリトールテトラキス（3-メルカプトプロピオネート）、2, 5-ビス（メルカプトメチル）-1, 4-ジチアン、ビス（4-メルカプトフェニル）スルフィド、ビス（4-メルカプトメチルフェニル）メタン、2, 2-ビス（4-メルカプトメチルフェニル）プロパン、ビス（4-メルカプトメチルフェニル）エーテル、ビス（4-メルカプトメチルフェニル）スルフィドなどがあげられる。

【0027】

以上、好ましいチオール基を有する化合物を例示したが、これらは単独でも2種類以上を混合して使用してもかまわない。チオール基を有する化合物を使用する場合の添加量は、チラン環を有する化合物100重量部に対して、好ましくは0.1~100重量部であり、より好ましくは1~50重量部である。

さらに、硬化後のコーティング膜の性能を所望に調整するために、必要に応じて、組成物成分の一部もしくは全部と反応可能な化合物を添加することも可能である。組成物成分の一部もしくは全部と反応可能な化合物としては、エポキシ化合物類、イソ（チオ）シアネート類、カルボン酸類、カルボン酸無水物類、フェノール類、アミン類、ビニル化合物類、アリル化合物類、アクリル化合物類、メタクリル化合物類などが挙げられる。組成物成分の一部もしくは全部と反応可能な化合物を使用する場合の添加量は、チラン環を有する化合物100重量部に対して、1~200重量部である。

本発明のコーティング剤組成物は、光硬化型触媒を用いる場合、光硬化型のコーティング剤となる。その使用方法、すなわち重合硬化方法は、コーティング剤組成物を塗布した光学部品に紫外線や短波長の可視光を数秒から数時間照射して硬化コーティングし、光学素子を得る。コーティング剤組成物の硬化に使用できる光源としては、紫外線蛍光灯、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプなどの紫外線の光源や、短波長の可視光領域に有効出力を有する可視光蛍光灯、ハロゲンランプ、照明用メタルハライドランプなどの可視光の光源があげられる。コーティング剤組成物に光硬化型触媒に加えてアントラキノン系化合物やチオキサントン系化合物などの公知の光増感剤を添加して、照射して硬化コーティングしてもよい。

【0028】

熱硬化型触媒を用いる場合は、熱硬化型のコーティング剤となる。その重合硬化方法は、コーティング剤組成物を塗布した光学部品に20℃から200℃の温度範囲で、数分から数日間加熱して硬化コーティングし、光学素子を得る。コーティング剤組成物の硬化に使用できる熱源としては、電気オーブン、恒温槽、ドライヤーなどがあげられる。光硬化および熱硬化以外の方法として、電子線や放射線などの他の活性エネルギー線による硬化を行っても構わない。

また、光硬化型と熱硬化型などを組み合わせて、重合硬化する方法も可能である。すなわち、はじめに光照射した後に加熱したり、はじめに加熱した後に光照射したり、あるいは光照射と同時に加熱したりして硬化し、光学製品を得ることも可能である。

【0029】

本発明のコーティング剤組成物は、フェノール系化合物やホスファイト系化合物などの酸化防止剤、アントラキノン系化合物に代表される油性染料などのブルーイング剤、ベンゾフェノン系化合物やベンゾトリアゾール系化合物などの紫外線吸収剤、レベリング剤、チクソトロピー剤、帯電防止剤などの添加剤を加えて、得られる光学素子の実用性をより向上せしめることはもちろん可能である。

コーティング剤組成物を塗布する際は、必要に応じて希釈剤などを添加して粘度を調節することも可能である。希釈剤としては、エタノール、アセトン、MEK、酢酸エチル、THF、トルエン、メチレンクロライドなどの汎用の有機溶剤があげられる。塗布に際しては、必要に応じて、ハンドコーター、バーコーター、スピンコーターなどの塗布装置を用いてもよい。

【0030】

本発明のコーティング剤組成物は、その用途に応じて、各種基板に塗布可能である。基板としては、例えば、PE（ポリエチレン）、PP（ポリプロピレン）、PET、PC（

ポリカーボネート) および塩ビなどのプラスチック基板、ガラス、石英およびセラミックなどの無機材料基板、アルミ、ステンレスおよび銅などの金属基板などがある。

コーティング剤の取り扱い、ゴミや異物など混入を避けるためにクリーンルームで行うのが好ましく、また、硬化は、雰囲気を窒素やヘリウムなどの不活性ガス気流下、適宜フィルムなどで覆って行っても構わない。

コーティング剤組成物を重合硬化させる前に、あらかじめ脱気処理およびろ過処理を行うことは、光学素子の高度な透明性を達成する面から好ましい。これらの処理は、チラン環を有する化合物、チラン環を有する化合物の重合を促進させる触媒、シランカップリング剤、チオール基を有する化合物、重合調整剤、組成物成分の一部もしくは全部と反応可能な化合物、添加剤の混合前、混合時あるいは混合後、塗布後に行う。脱気処理は、通常、0.001~50 torr の減圧下、1分間~24時間、0℃~100℃で行う。ろ過処理は、0.05~10 μm 程度の孔径を有する PTFE や PET などのフィルターを通過させて行う。

【実施例】

【0031】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。屈折率 (nd) は、モールド内で重合させた 2.5 mm 厚平板サンプルでアッペ屈折計を用い、25℃で測定した。

着色評価、透明性、均一性、密着性、表面硬度は、ガラス基板上にバーコーター (#3) で塗布して重合させた膜厚約 5 μm のサンプルで以下の評価法で行った。

着色評価は、コーティングされたガラス基板を白紙上に置き、目視で観察し、以下の基準で評価した。

【0032】

A: 着色が見えない

B: 黄色が薄く見える

C: はっきり黄色く見える

透明性は、暗室内で蛍光灯下、コーティングされたガラス基板を黒紙上に置き、目視で観察し、以下の基準で評価した。

【0033】

A: 透明である

B: くもりが薄く見える

C: 完全に不透明である

均一性は、コーティング膜の表面状態を、目視で観察し、以下の基準で評価した。

【0034】

A: 平滑である

B: 凸凹が少し見える

C: 凸凹が酷く、コーティングされていないガラス基板面がある

密着性は、JIS 5400 (6.15) に準拠したセロテープ剥離試験を行い、以下の基準で評価した。

【0035】

A: 100/100

B: 50/100~99/100

C: 0/100~49/100

表面硬度は、JIS 5400 (6.14) に準拠した鉛筆硬度試験を行った。

実施例 1

ビス (β-エピチオプロピル) スルフィド (以下 a-1 化合物と呼ぶ) 100 重量部とトリエチルベンジルアンモニウムクロライド (b-1) 0.05 重量部を加え、よく混合し均一とした。得られたコーティング剤組成物を、1 torr、5分、20℃の条件下で脱気処理し、0.5 μm の PTFE 製のメンブランフィルターでろ過した。次いで、この組成物を 2 枚のガラス板とガスケットから構成される厚さ 2.5 mm の平板モールドに注入

したサンプルとガラス基板上にバーコーター（#3）で塗布したサンプルを作成した。前者サンプルは、30℃で10時間加熱し、次いで30℃から100℃まで10時間かけて100℃まで一定速度昇温させ、最後に100℃で2時間加熱し、重合硬化させ、室温まで放冷した後、モールドから離型した。後者サンプルは、120℃で10分加熱し、次いで70℃まで48時間かけて重合硬化させた。得られた硬化物の屈折率、着色評価、透明性、均一性、密着性、表面硬度の評価結果を表1に示した。

実施例2～10、比較例1～3

表1に示す組成に変わる以外は実施例1を繰り返した。実施例4においては、混合時にa-3化合物が溶解せず不均一であったため、加温して混合し均一とした。なお、表中の化合物の略号は以下のとおりである。

- a-2: ビス(β-エピチオプロピル)ジスルフィド
- a-3: 2, 2-ビス[4-(β-エピチオプロピルオキシ)フェニル]プロパン
- b-2: テトラブチルホスホニウムブロマイド
- c-1: γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン
- c-2: γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン
- d-1: ジルコニアゾル
- d-2: ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)
- d-3: 1, 3-ビス(イソシアナトメチル)ベンゼン
- d-4: ジブチルスズジクロライド

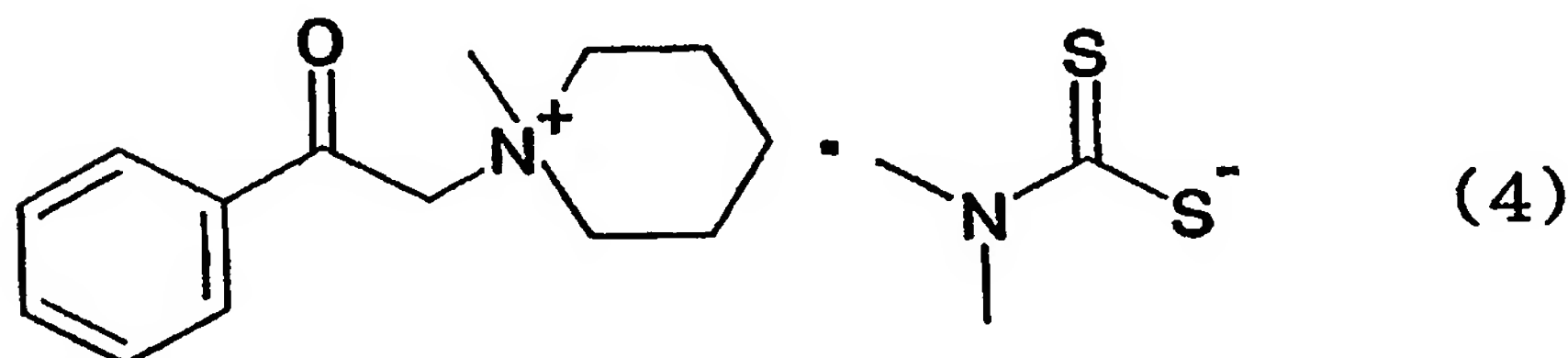
屈折率、着色評価、透明性、均一性、密着性、表面硬度の評価結果を表1に示した。

実施例11

a-1化合物100重量部と既知の方法で合成した下記構造式(4)式で表されるN-フェナンスル-N-メチルピペリジニウムジメチルカルバミン酸塩(以下b-3化合物と呼ぶ)1.0重量部を加え、よく混合し均一とした。

【0036】

【化8】



得られたコーティング剤組成物を、1 torr、5分、20℃の条件下で脱気処理し、0.5 μmのPTFE製のメンブランフィルターでろ過した。次いで、この組成物を2枚のガラス板とガスケットから構成される厚さ2.5 mmの平板モールドに注入したサンプルとガラス基板上にバーコーター（#3）で塗布したサンプルを作成した。両サンプルを100 W/cmのメタルハライドランプの光を光源から30 cm距離で30分間光照射し、重合硬化させた。厚さ2.5 mmのモールドに注入したサンプルは、同条件下でさらに30分間光照射させた後、モールドから離型し、硬化した平板サンプルを得た。屈折率、着色評価、透明性、均一性、密着性、表面硬度の評価結果を表1に示した。

比較例4

表1に示す組成に変わる以外は実施例11を繰り返した。なお、表中の化合物の略号は以下のとおりである。

- d-5: 4, 4'-ジメルカプトジフェニルスルフィドジメタクリレート
- d-6: スチレン
- d-7: 2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)

屈折率、着色評価、透明性、均一性、密着性、表面硬度の評価結果を表1に示した。

【0037】

【表 1】

	組成：重量部				屈折率 n_d	着色評価	透明性	均一性	密着性	表面硬度
	チイラン環を有する化合物 (A)	(A)化合物の重合を促進させる触媒 (B)	シランカップリング剤 (C)	その他の化合物						
実施例 1	a-1:100	b-1:0.05			1.71	A	A	B	B	4H
実施例 2	a-1:100	b-1:0.001			1.71	A	A	B	B	3H
実施例 3	a-2:100	b-1:0.05			1.73	B	A	B	B	3H
実施例 4	a-3:100	b-1:0.05			1.63	A	A	B	B	5H
実施例 5	a-1:100	b-2:0.1			1.71	A	A	B	B	4H
実施例 6	a-1:100	b-2:5			1.70	A	A	A	B	3H
実施例 7	a-1:100	b-2:0.1	c-1:10		1.68	A	B	A	A	4H
実施例 8	a-1:100	b-2:0.1	c-2:10		1.69	A	A	A	A	4H
実施例 9	a-1:100	b-2:0.1	c-2:25		1.66	A	B	A	A	3H
実施例 10	a-1:100	b-2:0.1	c-2:10	d-1:15	1.72	A	B	A	A	5H
実施例 11	a-1:100	b-3:1			1.70	A	A	B	B	3H
比較例 1	a-1:100	b-2:0.00005			1.68	B	C	C	C	6B
比較例 2	a-1:100	b-2:15			組成物調合時に急速重合した					
比較例 3				d-2:57 d-3:44 d-4:0.05	1.59	B	C	B	B	HB
比較例 4				d-5:75 d-6:25 d-7:0.2	1.64	C	B	C	C	B

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

重合硬化し得られるコーティング膜が、高屈折率で、着色が少なく、透明性、均一性、密着性、表面硬度に優れるコーティング剤組成物を提供すること。

【解決手段】

(A) チイラン環を有する化合物 100 重量部、(B) チイラン環を有する化合物の重合を促進させる触媒 0.0001～10 重量部からなるコーティング剤組成物。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 2 7 9 4 7 2
受付番号	5 0 3 0 1 2 2 6 0 5 0
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 7 月 2 5 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 7月24日
-------	-------------

特願 2 0 0 3 - 2 7 9 4 7 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 4 6 6]

1. 変更年月日

1 9 9 4 年 7 月 2 6 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号

氏 名

三菱瓦斯化学株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.